

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003－59758
(P2003－59758A)

(43)公開日 平成15年2月28日(2003.2.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 G 4/30	3 1 1	H 0 1 G 4/30	3 1 1 E 5 E 0 0 1
4/12	3 6 4	4/12	3 6 4 5 E 0 8 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001－243722(P2001－243722)

(22)出願日 平成13年8月10日(2001.8.10)

(71)出願人 000134257

エヌイーシートーキン株式会社
宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(71)出願人 000239736

エヌイーシートーキンセラミクス株式会社
兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地

(72)発明者 渡部 洋平

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
株式会社トーキン内

(72)発明者 仲村 政昭

兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 トー
キンセラミクス株式会社内

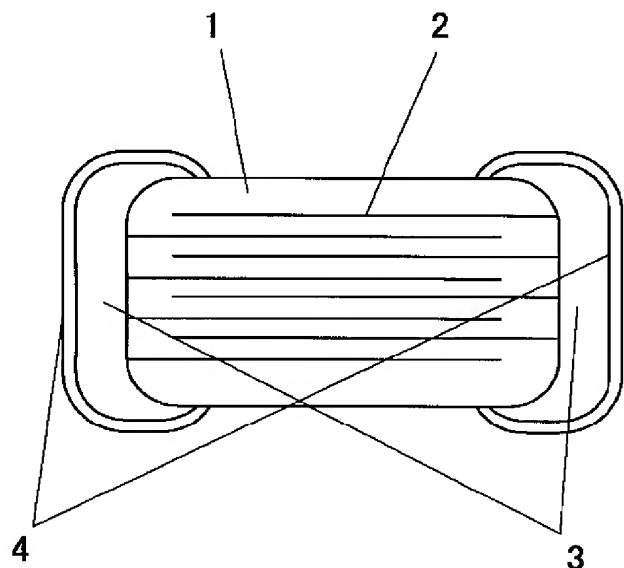
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの製造方法

(57)【要約】

【課題】 内部電極がN iで誘電体セラミックがチタン酸バリウムである積層セラミックコンデンサにC u外部電極を塗布し、焼き付ける際の電極層の酸化を防止するとともに、めっき工程においても不具合を生じない積層セラミックコンデンサの製造方法を得る。

【解決手段】 誘電体セラミック層とN iを主成分とした内部電極層とを交互に複数層積み重ねて形成する積層体に外部電極を設けてなる積層セラミックコンデンサにおいて、外部電極は卑金属を含有する導電ペーストを非酸化性雰囲気中で焼き付けた後、中性のN iめっき及びS nめっきを施す積層セラミックコンデンサの製造方法とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体セラミック層とNiを主成分とした内部電極層とを交互に複数層積み重ねて形成する積層体に外部電極を設けてなる積層セラミックコンデンサにおいて、外部電極は卑金属を含有する導電ペーストを非酸化性雰囲気中で焼き付けた後、中性のNiめっき及びSnめっきを施すことを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項2】 前記導電ペーストにおいて、金属含有率が80重量%以上から95重量%以下の範囲であり、有機ビヒクルが5重量%以上から20重量%以下の範囲であり、金属成分としてCu金属含有率が90重量%以上から98重量%以下の範囲であり、Ti金属が2重量%以上から10重量%以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項3】 前記積層セラミックコンデンサの製造方法において、非酸化性雰囲気での焼き付けは、炉温が導電ペースト内の有機ビヒクル成分を分解する脱バインダ温度まで、昇温させる第1の昇温区間と、脱バインダを目的とする300℃以上から400℃以下の範囲における温度保持の第1の保持区間を有し、外部電極を溶融させセラミックとの密着を得るための温度による第2の保持区間を持ち、一定時間後、冷却ができる外部電極焼き付け炉を用いて焼き付けを行い、第1の保持区間において、Ar、N₂等による不活性ガス雰囲気にて、保持時の酸素濃度が10ppm以上から50ppm以下の範囲の雰囲気下で行われることを特徴とする請求項1または2に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項4】 誘電体セラミック層とNiを主成分とした内部電極層とを交互に複数層積み重ねて形成する積層体に外部電極を設けてなる積層セラミックコンデンサにおいて、外部電極は卑金属を含有する導電ペーストを真空雰囲気中で焼き付けた後、中性のNiめっき及びSnめっきを施すことを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項5】 前記導電ペーストにおいて、金属含有率が80重量%以上から95重量%以下の範囲であり、有機ビヒクルが5重量%以上から10重量%以下の範囲であり、金属成分としてCu金属含有率が90重量%以上から98重量%以下の範囲であり、Ti金属が2重量%以上から10重量%以下の範囲であることを特徴とする請求項4記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項6】 前記積層セラミックコンデンサの製造方法において、真空雰囲気での焼き付けは、炉温が導電ペースト内の有機ビヒクル成分を分解する脱バインダ温度まで、昇温させる第1の昇温区間と、脱バインダを目的とする300℃以上から400℃以下の範囲における温度保持の第1の保持区間を有し、外部電極を溶融させセラミックとの密着を得るための温度による第2の保持区間を持ち、一定時間後、冷却ができる外部電極焼き付け

炉を用いて焼き付けを行い、第1の保持区間において、炉内の背圧を 1×10^{-4} Pa以下とすることを特徴とする請求項4または5に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内部電極に卑金属を用いた積層セラミックコンデンサの製造方法に関し、特に、外部電極の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の積層セラミックコンデンサの製造は、チタン酸バリウムを主成分とする誘電体セラミック粉末と有機樹脂等のバインダーを、有機溶剤中に分散混合させたスラリーを、ドクターブレード法等で一定の厚みに成膜し、グリーンシートを作製する。次に、スクリーン印刷法により、銅(Cu)、ニッケル(Ni)等の低抵抗金属と有機ビヒクルからなる内部電極ペーストを前記グリーンシート上へ印刷して内部電極を形成する。

【0003】前記の内部電極が交互に対向する電極としたこのグリーンシートを打ち抜き、金型内へ積層し、熱プレス等で圧着して積層体を得る。この積層体を一個一個のコンデンサ素子に切断し、脱バインダー、焼成を行い、積層セラミックコンデンサ素子を得る。こうして得られた積層セラミックコンデンサ素子の対向する内部電極の各々の電極引き出し部が露出する両端面に、外部電極端子を形成し、積層セラミックコンデンサが完成する。

【0004】ここで、内部電極層に使用されているCu、Niは、貴金属とは異なり、酸化されやすく、外部電極形成工程での内部電極層の酸化を防止し、良好な電氣的接続性と強固な密着性を得ることが重要である。

【0005】卑金属材料を用いた内部電極層を有する積層セラミックコンデンサの外部電極組成物として、特公昭63-14856号や特公平8-4055号公報には、Cu粉末が50重量%以上から80重量%以下の範囲、ガラスフリット5重量%以上から20重量%以下の範囲及び有機ビヒクル10重量%から30重量%以下の範囲からなる銅ペーストを塗布し、非酸化性雰囲気中で焼き付け形成することが開示されている。図3は、従来の電極端子焼付け温度プロファイルを示す図である。この非酸化性雰囲気での焼き付けは、600℃以上から900℃以下の範囲の温度でN₂雰囲気中で、チップ部品を炉に挿入してから炉出しまでの時間は60分前後である。ここで、ペースト中の有機ビヒクル成分を効率良く分解するために、特開平5-243083や特開平11-195553等で開示されているように、300℃以上から600℃以下の範囲の温度ゾーンにおいて、N₂雰囲気中に100ppm以下の微量な酸素をドーピングして焼き付けを行っていた。

【0006】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】従来、Cuによる外部電極焼き付けは、Cuの酸化による内部電極層との電気的接続性の劣化防止と誘電体セラミックとの密着性を得るために低酸素濃度での外部電極の焼き付けを行っている。しかしながら、外部電極を焼き付けるための処理量が増加した場合、有機ビヒクルを分解する（脱バインダ）ためのゾーンで、数10ppmの酸素を含む雰囲気では脱バインダは十分でなく、分解されなかった有機ビヒクル成分がCu外部電極内に残ってしまうと、ガラスフリットの熔融温度においてもビヒクルの分解における酸素分圧の変化により、誘電体のセラミックとの密着性が低下したり、Cuペーストの収縮率が大きくなり残留応力が残るため、めっき工程や半田耐熱性などが劣化する等の課題があった。

【0007】また、ガラスフリット系にホウ珪酸亜鉛系などの亜鉛を含んだものを使用した場合、焼き付け後のめっき工程においてSnめっきを施す場合、ウィスカを防止するためにNiめっきを施す必要がある。しかし、ワット浴等の酸性のNiめっきは、脱バインダの十分でないCu外部電極に施すと、分解されなかった有機ビヒクルが残留カーボンとして外部電極をポーラスな状態になるため、Niめっき液が外部電極内に浸透しやすくなり、耐電圧、絶縁性の劣化及び層間剥離（デラミネーション）を引き起こすなどの問題点があった。

【0008】本発明は、内部電極がNiで誘電体セラミックがチタン酸バリウムであるような積層セラミックコンデンサにCu外部電極を塗布し、焼き付ける際の電極層の酸化を防止するとともに、めっき工程においても不具合を生じない積層セラミックコンデンサの製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、誘電体セラミック層とNi等の卑金属を主成分とした内部電極層とを交互に複数層積み重ねて形成する積層体に外部電極を設けてなる積層セラミックコンデンサにおいて、外部電極は卑金属を含有する導電ペーストを非酸化性雰囲気および真空雰囲気中で焼き付けた後、中性のNiめっきおよびSnめっきを施すことにより積層セラミックコンデンサを製造する。

【0010】本発明によれば、導電ペーストにおいて、金属含有率が80重量%以上から95重量%以下の範囲と、有機ビヒクルが5重量%以上から20重量%以下に範囲で、金属成分としてCu金属含有率が80重量%以上から98重量%以下の範囲と、Ti金属が2重量%から10重量%以下の範囲である積層セラミックコンデンサの電極端子形成方法が得られる。

【0011】本発明によれば、非酸化性雰囲気及び真空雰囲気での焼き付けにおいて、炉温が導電ペースト内の有機ビヒクル成分を分解する脱バインダ温度まで、昇温させる第1の昇温区間と脱バインダを目的とする300

℃以上から400℃以下の範囲における温度保持の第1の保持区間を有し、外部電極を溶融させセラミックとの密着を得るための温度による第2の保持区間を持ち、一定時間後、冷却ができる外部電極焼き付け炉を用いて焼き付けを行い、第1の保持区間においてAr、N₂等による不活性ガス雰囲気による焼き付けの場合、保持時の酸素濃度が10ppm以上から50ppm以下の範囲の雰囲気下で行われ、真空雰囲気による焼き付けの場合、炉内の背圧が 1×10^{-4} Pa以下である積層セラミックコンデンサの製造方法が得られる。

【0012】本発明によれば、導電ペースト組成としてCu金属粉末とTi金属粉末と有機ビヒクルから構成されていることより、チップの鉛フリー化ができるとともに、Snめっき時のウィスカを防止するための熱処理が不要にすることが可能となる。また、非酸化性雰囲気及び真空雰囲気での焼き付けにおいて炉温が導電ペースト内の有機ビヒクル成分を分解する脱バインダ温度まで、昇温させる第1の昇温区間と脱バインダを目的とする300℃以上から400℃以下の範囲における一定温度保持の第1の保持区間を有することによって外部電極内のバインダが十分に除去できることから、酸化による電気的な接続および密着性が良好で信頼性の高い積層セラミックコンデンサの製造方法を提供できる。

【0013】即ち、本発明は、誘電体セラミック層とNiを主成分とした内部電極層とを交互に複数層積み重ねて形成する積層体に外部電極を設けてなる積層セラミックコンデンサにおいて、外部電極は卑金属を含有する導電ペーストを非酸化性雰囲気中で焼き付けた後、中性のNiめっき及びSnめっきを施す積層セラミックコンデンサの製造方法である。

【0014】また、本発明は、前記導電ペーストにおいて、金属含有率が80重量%以上から95重量%以下の範囲であり、有機ビヒクルが5重量%以上から20重量%以下の範囲であり、金属成分としてCu金属含有率が90重量%以上から98重量%以下の範囲であり、Ti金属が2重量%以上から10重量%以下の範囲とする積層セラミックコンデンサの製造方法である。

【0015】また、本発明は、前記積層セラミックコンデンサの製造方法において、非酸化性雰囲気での焼き付けは、炉温が導電ペースト内の有機ビヒクル成分を分解する脱バインダ温度まで、昇温させる第1の昇温区間と、脱バインダを目的とする300℃以上から400℃以下の範囲における温度保持の第1の保持区間を有し、外部電極を溶融させセラミックとの密着を得るための温度による第2の保持区間を持ち、一定時間後、冷却ができる外部電極焼き付け炉を用いて焼き付けを行い、第1の保持区間において、Ar、N₂等による不活性ガス雰囲気にて、保持時の酸素濃度が10ppm以上から50ppm以下の範囲の雰囲気下で行われる積層セラミックコンデンサの製造方法である。

【0016】また、本発明は、誘電体セラミック層とNiを主成分とした内部電極層とを交互に複数層積み重ねて形成する積層体に外部電極を設けてなる積層セラミックコンデンサにおいて、外部電極は卑金属を含有する導電ペーストを真空雰囲気中で焼き付けた後、中性のNiめっき及びSnめっきを施す積層セラミックコンデンサの製造方法である。

【0017】また、本発明は、前記導電ペーストにおいて、金属含有率が80重量%以上から95重量%以下の範囲であり、有機ビヒクルが5重量%以上から10重量%以下の範囲であり、金属成分としてCu金属含有率が90重量%以上から98重量%以下の範囲であり、Ti金属が2重量%以上から10重量%以下の範囲とする積層セラミックコンデンサの製造方法である。

【0018】また、本発明は、前記積層セラミックコンデンサの製造方法において、真空雰囲気での焼き付けは、炉温が導電ペースト内の有機ビヒクル成分を分解する脱バインダ温度まで、昇温させる第1の昇温区間と、脱バインダを目的とする300℃以上から400℃以下の範囲における温度保持の第1の保持区間を有し、外部電極を溶融させセラミックとの密着を得るための温度による第2の保持区間を持ち、一定時間後、冷却ができる外部電極焼き付け炉を用いて焼き付けを行い、第1の保持区間において、炉内の背圧を 1×10^{-4} Pa以下とする積層セラミックコンデンサの製造方法である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法の実施の形態について説明する。

【0020】図1は、本発明における積層セラミックコンデンサの製造方法により製造した積層セラミックコンデンサの断面図である。チタン酸バリウムを主成分とする誘電体セラミック1にニッケル(Ni)からなる内部電極2が交互に積層され、チップ両端に銅(Cu)の外部電極3が形成され、Cuの外部電極上3にめっき層4を施した形態の積層セラミックコンデンサを例として説明をする。めっき層4は、Cuの外部電極3と実装時のはんだ濡れ性を確保するための錫(Sn)めっきとの拡散による特性劣化を防ぐため、中性の無電解Niめっきを2μm以上から3μm以下の範囲の厚みで、Cu外部電極上に被覆した後、中性の電解Snめっきを6μm以上から12μm以下の範囲の厚みで施した。

【0021】ここで、前記Niめっきが2μm未満であると、剥離強度が低下し、また3μmを超えると、めっき時間が大となるので、Niめっきを2μm以上から3μm以下の範囲の厚みとした。また、前記Snめっきが6μm未満であると、剥離強度が低下し、また、12μmを超えると、めっき時間が大となるので、Snめっきを6μm以上から12μm以下の範囲とする。

【0022】ここで、上記の積層セラミックコンデンサは、誘電体セラミックとしてBaTiO₃粉末を主成分

とし、有機バインダ、分散剤、可塑剤及び有機溶剤を秤量、混練しスラリー化して、ドクターブレード法などを用いてグリーンシート化を行った後、Ni粉末と有機ビヒクルを混練した内部電極ペーストをスクリーン印刷法により、グリーンシート上に形成したものを積層、熱プレスによって得られた積層体を所定のチップサイズになるように切断してセラミックコンデンサチップ素子が得られる。このセラミックコンデンサチップ素子を所定の雰囲気中で焼成した後に、電気的な接続を得るためにCu粉末及び有機ビヒクルから成る外部電極端子用ペーストを塗布した。

【0023】図2は、本発明の電極端子焼付け温度プロファイルを示す図である。図2より、外部電極ペーストの焼付けは、炉内焼き付け時間を70分とし、第1の温度保持区間として温度400℃で、10分間保持し、その後、第2の温度保持区間として温度900℃で、10分間保持を行った。焼き付け雰囲気としてN₂中で行い、第1の保持区間の酸素濃度は(a)5ppm、(b)20ppm、(c)150ppmの3水準とし、他の区間の酸素濃度は5ppmになるように設定を行い外部電極を焼き付けた。焼付け後、中性のNiめっき(電解あるいは無電解どちらでも良い)をバレルで行った後、中性のSnめっきを施して積層セラミックチップコンデンサが得られる。

【0024】ここで、表1は、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法における温度プロファイル、焼付け雰囲気に対する電気特性と機械的特性(密着強度)についての比較である。

【0025】ここで、発明2は、先の図2に示す本発明の温度プロファイルにおいて、全ての温度領域で真空雰囲気中、炉内の背圧は 1×10^{-4} Pa以下とした場合である。ここで、表1は、電極端子焼付けにおける温度プロファイル、焼付け雰囲気に対する電気的特性と機械的特性(密着強度)について比較したものである。

【0026】なお、積層セラミックコンデンサチップは、長さ3.2×幅1.6×厚み1.0mmで静電容量が1μFとなるように設定した。得られた積層セラミックコンデンサについて、電気特性として、LCRメータおよび絶縁抵抗計を用いて、静電容量(C)、誘電損失(tanδ)および絶縁抵抗(IR)を測定した。接合強度については、引っ張り圧縮試験機を用い、外部電極端子上にφ1mmのピンを垂直にはんだで接合したものを固定し、引っ張って測定をした。判定の基準として、静電容量は、容量ばらつきが±10%以内とし、密着強度は、はんだによる基板実装時に外部電極が剥がれない1.5kgf/mm²以上を良品とした。

【0027】

【表1】

電極端子焼付けにおける温度プロファイル、焼付け雰囲気に対する電気的特性と機械的特性（密着強度）についての比較

	雰囲気と酸素濃度				静電容量 (μF)	密着強度 (kgf/mm^2)
		昇温部 or 第1の 保持区間	保持部 or 第2の 保持区間	降温部		
本発明1 (a)	雰囲気	N_2			0.95~1.02	0.5~1.5
	酸素濃度	5 ppm	5 ppm	5 ppm		
本発明1 (b)	雰囲気	N_2			0.97~1.03	2.0~3.0
	酸素濃度	20 ppm	5 ppm	5 ppm		
本発明1 (c)	雰囲気	N_2			0.72~0.83	2.5~4.0
	酸素濃度	150 ppm	5 ppm	5 ppm		
比較例1	雰囲気	N_2			0.95~1.05	0.1~1.0
	酸素濃度	5 ppm	5 ppm	5 ppm		
比較例2	雰囲気	N_2			0.92~1.03	1.2~2.0
	酸素濃度	20 ppm	5 ppm	5 ppm		
比較例3	雰囲気	N_2			0.77~0.98	1.6~3.2
	酸素濃度	150 ppm	5 ppm	5 ppm		
比較例4	雰囲気	N_2			0.95~1.03	0.6~2.3
	酸素濃度	50 ppm	50 ppm	50 ppm		
本発明2	雰囲気	真空			0.95~1.03	2.2~3.4
	酸素濃度	$<1 \times 10^{-4} \text{Pa}$				

【0028】表1の結果より、静電容量に関しては、第1の保持区間にて、酸素を5から20 ppmドープした範囲のものが良好であり、また、密着強度に関しては、第1の保持区間にて、酸素を20から150 ppmドープした範囲のものが良好である。

【0029】そこで、さらに検討を加えた結果、第1の保持区間に酸素を10から100 ppmドープしたものが、静電容量及び密着強度を満足することが分った。即ち、上記酸素濃度が10 ppm未満の場合、密着強度が低く、めっき工程で外部電極の剥離が生じた。また、酸素濃度が101 ppm以上では、内部電極であるNiが酸化し静電容量のばらつきが大きくなり、安定した電気特性が得られなくなった。また、従来、温度プロファイルにおける昇温部の温度が400℃以上での酸素ドープが20 ppm以上ある場合、内部電極であるNiが酸化し静電容量のばらつきが大きくなり、安定した電気特性が得られなくなった。

【0030】次に、本発明の導電ペーストの組成について説明する。金属成分として平均粒径1 μm の球状Cu粉末およびフレークCu粉末とTi粉末とを表2に示すように配合し、この金属成分を80~95重量%とし、残部に有機ビヒクルを加え100重量%にしたものを3本ロールミルにより混練し、外部電極用ペーストを作製した。

【0031】このペーストを積層セラミックコンデンサチップに塗布し、先に示した本発明の実施例による外部電極端子焼付け条件にて焼付けを行った。

【0032】

【表2】

		導電ペースト配合 (重量%)			静電容量 (μF)	密着強度 (kgf/mm)		けり発生数
		金属成分		有機ビヒカ		めっき前	めっき後	
比較例	1	96	1	3	0.8 ~ 1.2	0.8	0.5	0/20
	2	75	15	10	0.8 ~ 1.3	2.1	1.2	4/20
	3	60	20	20	0.85 ~ 1.05	1.3	0.6	7/20
本発明	4	86	9	5	0.9 ~ 1.1	4.5	4.3	0/20
	5	90	5	5		3.6	3.6	0/20
	6	93	2	5		3.0	2.7	0/20
	7	82	8	10		3.8	3.6	0/20
	8	80	10	10		4.0	3.9	0/20
	9	86	4	10		3.2	3.1	0/20
	10	74	6	20		3.5	3.1	0/20
	11	80	10	10		4.1	3.9	0/20
	12	75	5	20		3.3	3.0	0/20

【0033】表2の結果から、金属成分のCu粉末が80%未満の場合、外部電極の空乏部が増加し、電気特性のばらつきが大きくなるとともに、めっき液の浸透が多くなり信頼性が悪くなった。また、金属成分のCu粉末が96%以上の場合、セラミックとの接合に寄与するTi粉末が少ないため、接合強度が低く、基板にはんだ実装した後に、剥がれてしまう場合もあった。

【0034】本実施例のCu粉末80~95重量%に対して、残部にTi粉末を混合し、有機ビヒクルを加えたものは、めっきによる浸透ダメージもなく、C, t a n δ 、I Rのすべての電気特性が良好であり、設計値通りの値が得られた。

【0035】

【発明の効果】本発明により、卑金属内部電極を有する積層セラミックコンデンサの外部電極端子としてのCuペーストの提供および接合強度の高い、電気的接続性の*

*良好な積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における積層セラミックコンデンサの製造方法により製造した積層セラミックコンデンサの断面図。

30 【図2】本発明の電極端子焼付け温度プロファイルを示す図。

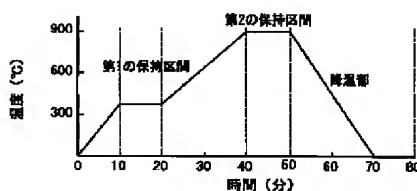
【図3】従来の電極端子焼付け温度プロファイルを示す図。

【図4】Ti添加量に対する接合強度の変化を示す図。

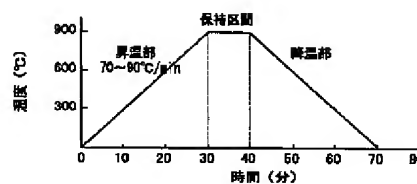
【符号の説明】

- 1 誘電体セラミック
- 2 内部電極
- 3 外部電極
- 4 めっき層

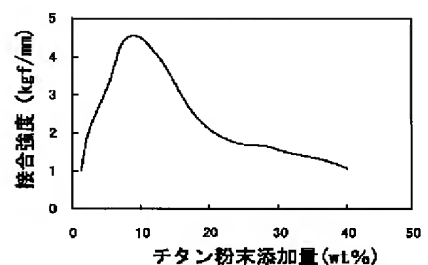
【図2】



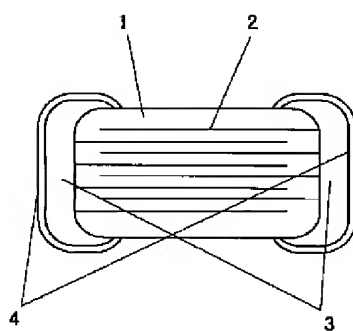
【図3】



【図4】



【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC04 AC09 AF00 AF06
AH01 AH07 AH08 AH09 AJ03
5E082 AB03 BC32 EE04 EE23 EE35
FG26 FG54 GG10 GG11 GG26
GG28 JJ03 JJ12 JJ23 LL01
LL02 MM22 MM23 PP03 PP06
PP07 PP10